

证 明

1c971 U.S. PTO
09/939916
08/27/01

#5

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 08 25

申 请 号： 00 1 23598.2

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 高性能低烧甚高频叠层片式电感材料的组成及其制备方法

申 请 人： 清华大学

发明人或设计人： 王晓慧； 李龙土； 苏水源； 岳振星； 马振伟； 周济

中华人民共和国
国家知识产权局局长

姜 颖

2001 年 2 月 23 日

权利要求书

1、一种高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料的组成，其特征在于，该材料组成成份为：主料成分为平面六角晶系软磁体，其分子式为 $Ba_xCo_{2-x-y}Zn_xCu_yMn_zFe_{21-4-x-y-z}O_{41}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.8$ ， $0 \leq z \leq 1.0$ ， $0 \leq w \leq 1.0$ ；主料所占重量百分比为 88~98wt%，配料为二次掺杂助烧剂为：a 氧化钼 + b 氧化钒 + c 氧化铅 + d 氧化硼 + e 氟化锂 + f 氟化钙 + g 硼铅玻璃，其中 $0 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $0 \leq e \leq 1$ ， $0 \leq f \leq 1$ ， $0 \leq g \leq 1$ ，主料所占重量百分比为 88~98wt%，配料二次掺杂物占总料的重量百分比为 2~12wt%。

2、一种制备如权利要求所述的材料的方法，其特征在于，该方法包括如下步骤：

(1) 平面六角软磁铁氧体主料的合成：将初始原料 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等的盐按化学计量比配成溶液，其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间；

(2) 以氨水为沉淀剂与 Fe^{3+} 盐溶液等当量反应制备 $Fe(OH)_3$ 沉淀，沉淀经水洗涤后溶于 1~2 倍摩尔数的柠檬酸溶液中，于 60~80℃ 加热搅拌，形成均匀的溶液；

(3) 将第一步骤中除 Fe^{3+} 以外其它盐溶液加入步骤 (2) 中的溶液中，并加入氨水，调节溶液 PH 值为 6~8，反应两小时，形成稳定的溶胶；

(4) 将步骤 (3) 中溶胶于 130~150℃ 烘箱中烘干，形成干凝胶；

(5) 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧，保温 2~6 小时，即可获得主配方平面六角晶系软磁铁氧体粉料；

(6) 按配方将二次掺杂助烧剂与主料软磁铁氧体粉混合，球磨 2~4 小时，以水或乙醇为介质；

(7) 球磨后浆料于 80~120℃ 烘干，过 100~200 目筛，造粒，成型；

(8) 在 870~950℃ 烧结 180~360 分钟，即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料。

3、一种制备如权利要求 1 所述的材料的方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 平面六角软磁铁氧体主料的合成：将初始原料 $FeC_6H_5O_7$ 以及 Co^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的硝酸盐或乙酸盐按化学计量比配成溶液，其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间；

(2) 加入氨水和柠檬酸，调节溶液 PH 值为 6~8，反应两小时，形成稳定的柠檬酸溶液；

(3) 将步骤②溶液于 130~150℃ 烘箱中烘干，形成柠檬酸干凝胶；

(4) 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧，保温 2~6 小时，即可获得主配方平面六角晶系软磁铁氧体粉料；

(5) 按配方将二次掺杂助烧剂与主料软磁铁氧体粉混合，球磨 2~4 小时，以水或乙醇为介质；

6

(6) 球磨后浆料于 80~120℃ 烘干，过 100~200 目筛，造粒，成型；

(7) 在 870~950℃ 烧结 180~360 分钟，即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料。

4、一种制备如权利要求 1 所述的材料的方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 平面六角软磁铁氧体主料的合成：将初始原料 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 等的盐按化学计量比配成溶液，其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间；

(2) 以氨水为沉淀剂与 Fe^{3+} 盐溶液等当量反应制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，沉淀经水洗后溶于 1~2 倍摩尔数的柠檬酸溶液中，于 60~80℃ 加热搅拌，形成均匀的溶液；

(3) 将第一步骤中除 Fe^{3+} 以外其它盐溶液加入步骤②中的溶液中，并加入氨水，调节溶液 PH 值为 6~8，反应两小时，形成稳定的溶胶；

(4) 将步骤③中溶胶于 130~150℃ 烘箱中烘干，形成干凝胶；

(5) 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧，保温 2~6 小时，即可获得主料平面六角晶系软磁铁氧体粉料；

(6) 以乙二醇或水为介质，将主料粉体加入制成均匀的浆料。再将二次添加助烧剂的盐溶液按配方加入浆料中混合均匀，氨水调节 PH 值，使助烧元素以氢氧化物形式包覆在铁氧体颗粒表面；

(7) 将上述浆料在 120~150℃ 烘干；

(8) 在高温炉中于 700℃ 预烧，保温 2 小时，即可获得掺杂助烧剂的平面六角晶系软磁铁氧体粉料；

(9) 过 100~200 目筛，造粒，成型；

(10) 在 870~950℃ 烧结 180~360 分钟，即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料。

5. 一种制备如权利要求 1 所述的材料的方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 平面六角软磁铁氧体主料的合成：将初始原料 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 以及 Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 离子的硝酸盐或乙酸盐按化学计量比配成溶液，其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间；

(2) 加入氨水和柠檬酸，调节溶液 PH 值为 6~8，反应两小时，形成稳定的柠檬酸溶液；

(3) 将步骤②溶液于 130~150℃ 烘箱中烘干，形成柠檬酸干凝胶；

(4) 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧，保温 2~6 小时，即可获得主配方平面六角晶系软磁铁氧体粉料；

(5) 以乙二醇或水为介质，将主料粉体加入制成均匀的浆料。再将二次添加助烧剂的盐溶液按配方加入浆料中混合均匀，氨水调节 PH 值，使助烧元素以氢氧化物形式包覆在铁氧体颗粒表面；

(6) 将上述浆料在 120~150℃ 烘干；

0000-25

(7) 在高温炉中于 700°C 预烧, 保温 2 小时, 即可获得掺杂助烧剂的平面六角晶系软磁铁氧体粉料;

(8) 过 100~200 目筛, 造粒, 成型;

(9) 在 $870\sim 950^{\circ}\text{C}$ 烧结 180~360 分钟, 即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料。

说明书

高性能低烧甚高频叠层片式电感材料的组成及其制备方法

本发明涉及一种制备高性能低烧甚高频叠层片式电感材料的组成和制备方法，属材料科学技术领域。

叠层片式电感器 (Muti-layer Chip Inductors or Muti-layer Ferrite Inductor, 简称 MLCI 或 MLFI) 是铁氧体材料与内部螺旋式串联电极共烧的独石结构。其工艺技术的关键是磁介质材料 (软磁铁氧体) 和内导体材料 (从导电性能及成本方面考虑, 银为最佳选择) 共烧。这要求其中的软磁铁氧体具有较低的烧结温度, 同时具有高磁导率和高品质因数。目前国内外片式电感材料主要是 NiZnCu 低烧铁氧体和低介陶瓷。NiZnCu 低烧铁氧体材料及器件的工作频率一般在 200MHz 以下, 当组分中不含 Zn 时, 工作频率最高达到 300MHz; 低介陶瓷由于磁导率一般为 1, 因此只能被用于对电感量要求不高的超高频段 (800MHz) 以上。而在移动通讯、IT 技术、电视及国防领域常用的 300M~800MHz 的甚高频段, 迄今为止尚无高性能低烧铁氧体材料, 只能用低介陶瓷作为介质制作低电感量的多层片式电感代替。

Co₂Z 平面六角晶系各向异性铁氧体由荷兰菲利普实验室发现于 50 年代末, 一直在 1300℃ 左右高温才能烧结成相。通过固相法制备 Co₂Z 系平面六角晶系低烧片感材料, 900℃ 以下低温烧结磁导率一般只能达到 4。而且固相合成法, 成相温度高 (1270~1280℃), 合成的粉体烧结成块, 需要机械破碎, 工艺困难, 而且要经过长时间球磨, 易受杂质污染, 再现性较差, 不利于大规模工业生产。化学法制备的铁氧体具有成相温度低 (纯 Co₂Z 铁氧体成相温度为 1150℃, 比固相法降低 100~150℃)、粉体粒度均匀、分散性好不结块、粉体纯度高、成分均匀性好、易于掺杂改性等优点, 获得的低烧铁氧体材料性能稳定、可靠性好、电磁性能优异。

本发明的目的是提出一种制备高性能低烧甚高频叠层片式电感材料的组成和制备方法, 以满足高感量、低成本、高可靠性、适于 300~800MHz 波段的叠层片感材料的要求。

本发明提出的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料的组成成份为: 主料成分为平面六角晶系软磁体, 其分子式为 Ba₃Co_{2-x-y}Zn_xCu_yMn_zFe_{24-z-w}O₄₁, 其中 0 ≤ x ≤ 1.0, 0 ≤ y ≤ 0.8, 0 ≤ z ≤ 1.0, 0 ≤ w ≤ 1.0; 主料所占重量百分比为 88~98wt%。配料为二次掺杂助烧剂为: a 氧化铋 + b 氧化钒 + c 氧化铅 + d 氧化硼 + e 氟化锂 + f 氟化钙 + g 硼铅玻璃, 0 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 1, 0 ≤ c ≤ 1, 0 ≤ d ≤ 1, 0 ≤ e ≤ 1, 0 ≤ f ≤ 1, 0 ≤ g ≤ 1。主料所占重量百分比为 88~98wt%。配料二次掺杂物占总料的重量百分比为 2~12wt%。

上述配方的电感材料可用以下四种不同方法制备。

其中第一种方法包括如下步骤:

① 平面六角软磁铁氧体主料的合成：将初始原料 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 等的盐按化学计量比配成溶液，其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间；

② 以氨水为沉淀剂与 Fe^{3+} 盐溶液等当量反应制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，沉淀经水洗涤后溶于 1~2 倍摩尔数的柠檬酸溶液中，于 60~80℃ 加热搅拌，形成均匀的溶液；

③ 将第一步骤中除 Fe^{3+} 以外其它盐溶液加入步骤 (2) 中的溶液中，并加入氨水，调节溶液 PH 值为 6~8，反应两小时，形成稳定的溶胶；

④ 将步骤③中溶胶于 130~150℃ 烘箱中烘干，形成干凝胶；

⑤ 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧，保温 2~6 小时，即可获得主配方平面六角晶系软磁铁氧体粉料；

⑥ 按配方将二次掺杂助烧剂与主料软磁铁氧体粉混合，球磨 2~4 小时，以水或乙醇为介质；

⑦ 球磨后浆料于 80~120℃ 烘干，过筛 (100~200 目)，造粒，成型。

⑧ 烧结 (870~950℃, 180~360 分钟)，即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料 (MLCI)。

其中第二种方法包括如下步骤：

① 平面六角软磁铁氧体主料的合成：将初始原料 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 以及 Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 离子的硝酸盐或乙酸盐按化学计量比配成溶液，其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间；

② 加入氨水和柠檬酸，调节溶液 PH 值为 6~8，反应两小时，形成稳定的柠檬酸溶液；

③ 将步骤②溶液于 130~150℃ 烘箱中烘干，形成柠檬酸干凝胶；

④ 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧，保温 2~6 小时，即可获得主配方平面六角晶系软磁铁氧体粉料；

⑤ 按配方将二次掺杂助烧剂与主料软磁铁氧体粉混合，球磨 2~4 小时，以水或乙醇为介质；

⑥ 球磨后浆料于 80~120℃ 烘干，过筛 (100~200 目)，造粒，成型；

⑦ 烧结 (870~950℃, 180~360 分钟)，即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料 (MLCI)。

其中的第三种方法包括如下步骤：

① 平面六角软磁铁氧体主料的合成：将初始原料 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 等的盐按化学计量比配成溶液，其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间；

② 以氨水为沉淀剂与 Fe^{3+} 盐溶液等当量反应制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，沉淀经水洗涤后溶于 1~2 倍摩尔数的柠檬酸溶液中，于 60~80℃ 加热搅拌，形成均匀的溶液；

③ 将第一步骤中除 Fe^{3+} 以外其它盐溶液加入步骤②中的溶液中，并加入氨水，调节溶液 PH 值为 6~8，反应两小时，形成稳定的溶胶；

④ 将步骤③中溶胶于 130~150℃ 烘箱中烘干，形成干凝胶；

⑤ 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧，保温 2~6 小时，即可获得主料平面

六角晶系软磁铁氧体粉料:

⑥ 以乙二醇或水为介质, 将主料粉体加入制成均匀的浆料。再将二次添加助烧剂的盐溶液按配方加入浆料中混合均匀, 氨水调节 PH 值, 使助烧元素以氢氧化物形式包覆在铁氧体颗粒表面;

⑦ 将上述浆料在 120~150℃ 烘干;

⑧ 在高温炉中于 700℃ 预烧, 保温 2 小时, 即可获得掺杂助烧剂的平面六角晶系软磁铁氧体粉料;

⑨ 过筛 (100~200 目), 造粒, 成型;

⑩ 烧结 (870~950℃, 180~360 分钟), 即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料 (MLCI);

其中的第四种方法包括如下步骤:

① 平面六角软磁铁氧体主料的合成: 将初始原料 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 以及 Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 离子的硝酸盐或乙酸盐按化学计量比配成溶液, 其中 Fe^{3+} 离子的浓度在 0.4~5M 之间;

② 加入氨水和柠檬酸, 调节溶液 PH 值为 6~8, 反应两小时, 形成稳定的柠檬酸溶液;

③ 将步骤②溶液于 130~150℃ 烘箱中烘干, 形成柠檬酸干凝胶;

④ 干凝胶在高温炉中于 900~1250℃ 预烧, 保温 2~6 小时, 即可获得主配方平面六角晶系软磁铁氧体粉料;

⑤ 以乙二醇或水为介质, 将主料粉体加入制成均匀的浆料。再将二次添加助烧剂的盐溶液按配方加入浆料中混合均匀, 氨水调节 PH 值, 使助烧元素以氢氧化物形式包覆在铁氧体颗粒表面;

⑥ 将上述浆料在 120~150℃ 烘干;

⑦ 在高温炉中于 700℃ 预烧, 保温 2 小时, 即可获得掺杂助烧剂的平面六角晶系软磁铁氧体粉料;

⑧ 过筛 (100~200 目), 造粒, 成型;

⑨ 烧结 (870~950℃, 180~360 分钟), 即为本发明的高性能低温烧结甚高频叠层片式电感材料 (MLCI)。

本发明提出的一系列配方和制备方法, 用多种方法制备出了平面六角系列纯 Co_2Z 及掺杂改性的 Z 型软磁铁氧体材料, 实现 900℃ 低温烧结, 调节配方和工艺得到高性能甚高频应用的片式电感材料。配方可调, 烧成温度低, 烧成温区宽, 成相温度区间明显宽于固相法合成的温度范围。获得的低烧铁氧体材料性能稳定、可靠性好、电磁性能优异, 900℃ 以下烧结磁导率可达到 6, 950℃ 烧结可达到 8 左右。

附图说明:

图 1~12 为相应于实施例 1~8 各样品的磁导率频率特性曲线及品质因数曲线。测试频率范围 10M~1.8GHz。

下面介绍本发明的实施例:

11

实施例 1, 化学法合成纯 Co_2Z 平面六角软磁铁氧体, 氧化铋为助烧剂。实验采用制备方法 1。初始原料 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 96.96g, 配成水溶液, 加入适量氨水制备氢氧化铁沉淀, 沉淀溶于 55g 柠檬酸溶液中, 搅拌均匀, 然后将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.82g, 及 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Co_2Z 铁氧体粉料。在铁氧体粉料 20 克中加入 Bi_2O_3 为助烧剂, 配方中主料含量分别为 88~98%, 助烧剂含量为 2~12%。配料经球磨混合, 干燥后, 过筛, 造粒, 成型, 分别在 890℃、920℃和 950℃烧结, 记为 1-1、1-2 和 1-3。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。图 1 给出样品的磁频谱特性曲线, 初始磁导率在 4 以上, 截止频率在 1800MHz 以上。图 2 为相应的品质因数曲线, 在 300MHz 品质因数达到 40。所获得样品性能参数见表 1。表 1~4 中各参数代表的意义如下:

μ_i 材料的初始磁导率; Q 材料的品质因数;

α_{μ_0} 材料的温度系数; $(\alpha_{\mu})_{\text{rel}}$ 材料的相对(比)温度系数;

ρ 材料的电阻率。

实施例 2, 化学法合成纯 Co_2Z 平面六角软磁铁氧体, 采用复合助烧剂, 包括氧化铋, 氟化钙和氟化锂。实验采用制备方法 1。初始原料 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 96.96g, 配成水溶液, 加入适量氨水制备氢氧化铁沉淀, 沉淀溶于 55g 柠檬酸溶液中, 搅拌均匀, 然后将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.82g, 及 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Co_2Z 铁氧体粉料。在铁氧体粉料 20 克中加入复合助烧剂, 配方中助烧剂含量分别为 1、1.5、2、2.5、3、4、6 和 10wt%。记为 2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6、2-7 和 2-8。配料经球磨混合, 干燥后, 过筛, 造粒, 成型, 于 890℃烧结六小时。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。所获得样品性能参数见表 2。图 3 给出样品的磁频谱特性曲线, 初始磁导率随助烧剂含量变化而改变, 助烧剂含量为 1.5 wt%, 初始磁导率最大, 截止频率在 1800MHz 以上。图 4 为相应的品质因数曲线, 在 300MHz 所有样品品质因数均达到 40 以上。

实施例 3: 化学法合成纯 Co_2Z 平面六角软磁铁氧体, 采用复合助烧剂, 包括氧化铋, 氟化钙和氟化锂。实验采用制备方法 2。初始原料 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 80.41 g, 配成水溶液, 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.82g, 及 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 加入适量柠檬酸, 氨水调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Co_2Z 铁氧体粉料。在铁氧体粉料 20 克中加入复合助烧剂, 助烧剂含量为 2wt%。配料经球磨混合, 干燥后, 过筛, 造粒, 成型, 于 890℃烧结。保温时间分别为 4、6、8、10 小时, 记为 3-1、3-2、3-3 和 3-4。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚

度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。图 5 和图 6 分别为样品的磁频谱特性曲线和相应的品质因数曲线。随保温时间的增加初始磁导率增大, 品质因数增大。所获的材料性能见表 3。

实施例 4: 化学法合成纯 Co_2Z 平面六角软磁铁氧体, 氧化硼和氧化铅为助烧剂。实验采用制备方法 2。初始原料 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 80.41 g, 配成水溶液, 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.82g, 及 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 加入适量柠檬酸, 氨水调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Co_2Z 铁氧体粉料。在铁氧体粉料 20 克中加入氧化硼和氧化铅, 助烧剂含量为 8 wt%, 10wt% 和 12wt%, 记为 4-1, 4-2 和 4-3。配料经球磨混合, 干燥后, 过筛, 造粒, 成型, 于 870℃ 烧结 6 小时。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。图 7 和图 8 分别为样品的磁频谱特性曲线和相应的品质因数曲线。初始磁导率随助烧剂增加而减小 (3.7→2.6), 截止频率在 1.8GHz 以上。所获的材料性能见表 4。

实施例 5: 化学法合成 Cu/Zn 离子掺杂改性的平面六角 Z 型铁氧体, 氧化铋为助烧剂, 二次化学包覆法加入。实验采用方法 3。初始原料 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 96.96g, 配成水溶液, 加入适量氨水制备氢氧化铁沉淀, 沉淀溶于 55g 柠檬酸溶液中, 搅拌均匀, 然后将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.49g, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1.45g, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.60g 及 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Z-Cu₆Zn₂ 铁氧体粉料。用铁氧体粉料 20 克分散在乙二醇中, 按配方加入硝酸铋 (2~4) wt%, 调 PH 值=7, 干燥后, 过筛, 成型。烧结温度为 890℃ 和 920℃, 保温 6 小时。记为 5-1 和 5-2。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。图 9 为样品的磁频谱特性曲线和相应的品质因数曲线。磁导率达到 5~6, 品质因数超过 40。所获的材料性能见表 5。

实施例 6: 化学法合成 Cu 离子掺杂改性的平面六角 Z 型铁氧体, 氧化铋为助烧剂, 二次化学包覆法加入。实验采用方法 3。初始原料 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 96.96g, 配成水溶液, 加入适量氨水制备氢氧化铁沉淀, 沉淀溶于 55g 柠檬酸溶液中, 搅拌均匀, 然后将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4.07g, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1.45g, 及 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Z-Cu₆ 铁氧体粉料。用铁氧体粉料 20 克分散在乙二醇中, 按配方加入硝酸铋 (4 wt%), 调 PH 值=7, 干燥后, 过筛, 成型。烧结温度为 890℃ 和 920℃, 保温 6 小时。记为 6-1 和 6-2。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。

烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。图 10 为样品的磁频谱特性曲线和相应的品质因数曲线。磁导率随温度而增大, 截止频率为 1.0G 左右。所获的材料性能见表 6。

实施例 7: 化学法合成平面六角 Z 型铁氧体, 氧化铋为助烧剂, 二次化学包覆法加入。实验采用制备方法 4。初始原料 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 80.41 g, 配成水溶液, 然后将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.82g, 和 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Z 型铁氧体粉料。用铁氧体粉料 20 克分散在乙二醇中, 按配方加入硝酸铋 4wt%, 调 PH 值=7, 干燥后, 过筛, 成型。烧结温度为 890℃和 920℃, 保温 6 小时。记为 7-1 和 7-2。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。图 11 为样品的磁频谱特性曲线和相应的品质因数曲线。样品磁导率 5~6, 品质因数超过 50。所获的材料性能见表 7。

实施例 8: 化学法合成平面六角 CuZn 改性 Z 型铁氧体, 复合助烧剂, 二次化学包覆法加入。实验采用制备方法 4。初始原料 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 80.41 g, 配成水溶液, 然后将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.49g, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1.45g, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.60g 及 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 7.68g 加入上述溶液, 调节 PH 值在 6~8 之间, 得到深棕色胶体溶液。胶体溶液经烘干, 煅烧, 得到黑色 Z-Cu₆Zn₂ 铁氧体粉料。用铁氧体粉料 20 克分散在乙二醇中, 按配方加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Li}_2(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 复合助烧剂含量为 3wt%, 调 PH 值=7, 干燥后, 过筛, 成型。烧结温度为 890℃和 920℃, 保温 6 小时。记为 8-1 和 8-2。圆环样品, 外径 20mm, 内径 10mm, 厚度 3mm, 成型压力 7MPa; 片样品, 直径为 10mm, 厚度为 1mm, 成型压力为 2MPa。烧成的瓷片上下被银后测量其电阻率。烧成的圆环样品用 HP4291B (1M~1.8GHz) 射频阻抗分析仪测量磁频谱和温度特性。图 12 为样品的磁频谱特性曲线和相应的品质因数曲线。磁导率 4~5, 截止频率超过 1.0 GHz 所获的材料性能见表 8。

上述实例说明, 通过配方和工艺的调整, 本发明已获得了高性能低烧甚高频叠层片式电感材料。加入烧结助剂, 实现了低温烧结, 材料的烧结性能好、密度高、粒度均匀。低温烧结, 材料室温磁导率最高, 截止频率大 1000MHz, 比温度变化率不大于 $10^{-6}/^\circ\text{C}$, 电阻率大于 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 。利用本发明的配方和工艺, 成相温度低, 粉体分散性好, 不结块, 无需机械粉碎, 纯度高, 性能易于调节, 烧成温度范围宽, 性能稳定和再现性好的烧结 (870~950℃, 180~360 分钟), 它是一种具有巨大应用前景的 MLCT 材料。

表 1

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
1-1	890℃/6h	3.7	40	1.5×10^{-6}	4.4×10^8
1-2	920℃/6h	3.8	42	9.8×10^{-7}	6.1×10^8
1-3	950℃/6h	4.6	50	1.7×10^{-6}	5.8×10^8

表 2

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
2-1	890℃/6h	4.4	50	5.2×10^{-6}	1.9×10^8
2-2	890℃/6h	4.8	55	1.2×10^{-6}	1.3×10^8
2-3	890℃/6h	4.5	50	1.6×10^{-6}	2.3×10^8
2-4	890℃/6h	4.6	52	7.9×10^{-7}	2.8×10^8
2-5	890℃/6h	4.4	45	1.1×10^{-6}	2.9×10^8
2-6	890℃/6h	4.0	54	5.8×10^{-7}	2.5×10^8
2-7	890℃/6h	3.7	50	9.3×10^{-7}	3.2×10^8
2-8	890℃/6h	3.5	50	1.3×10^{-6}	4.4×10^8

表 3

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
3-1	890℃/4h	4.3	65	8.7×10^{-7}	1.7×10^8
3-2	890℃/6h	4.8	50	1.2×10^{-6}	2.3×10^8
3-3	890℃/8h	4.9	50	1.4×10^{-6}	3.8×10^8
3-4	890℃/10h	5.1	45	2.9×10^{-6}	5.6×10^8

表 4

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
4-1	870℃/6h	3.7	40	2.7×10^{-6}	3.5×10^9
4-1	870℃/6h	3.4	50	1.1×10^{-6}	2.8×10^9
4-3	870℃/6h	2.6	50	1.3×10^{-6}	9.6×10^8

表 5

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
5-1	890℃/6h	5.3	40	6.7×10^{-7}	1.6×10^8
5-1	920℃/6h	6.0	45	8.9×10^{-7}	1.7×10^8

表 6

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
6-1	890℃/6h	4.8	40	1.0×10^{-6}	7.8×10^8
6-2	920℃/6h	5.9	40	2.3×10^{-6}	5.9×10^8

表 7

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
7-1	890℃/6h	4.4	50	5.4×10^{-7}	6.1×10^8
7-2	920℃/6h	5.2	50	7.1×10^{-7}	9.5×10^8

表 8

样品	烧结条件	μ_i	Q (300MHz)	$(\alpha_\mu)_{rel} (/^\circ\text{C})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
8-1	890℃/6h	4.3	50	2.7×10^{-6}	3.5×10^8
8-2	920℃/6h	4.8	45	1.5×10^{-6}	5.2×10^8

00-00-25

15

说明书附图

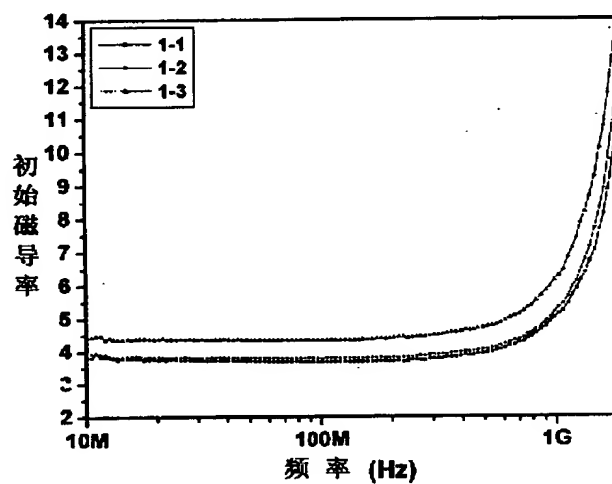


图 1

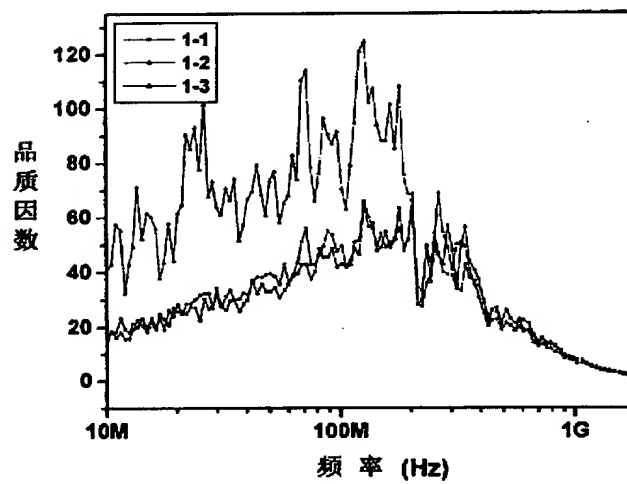


图 2

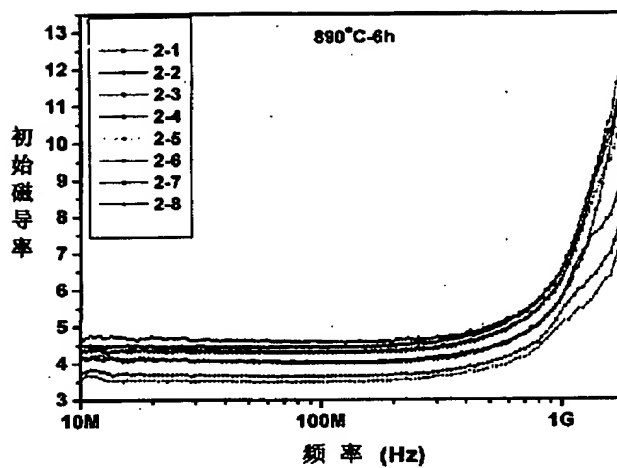


图 3

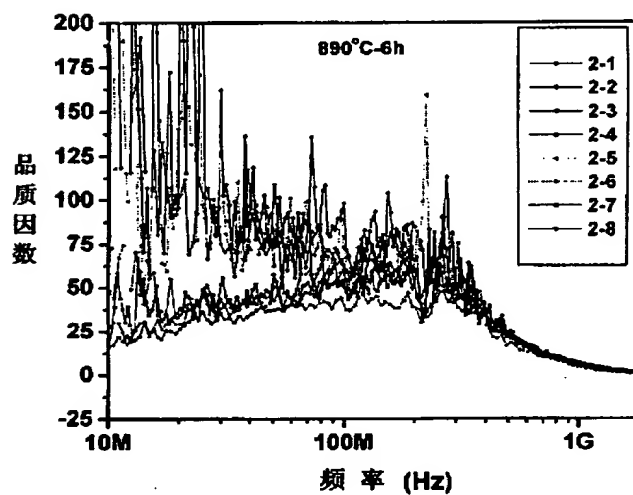


图 4

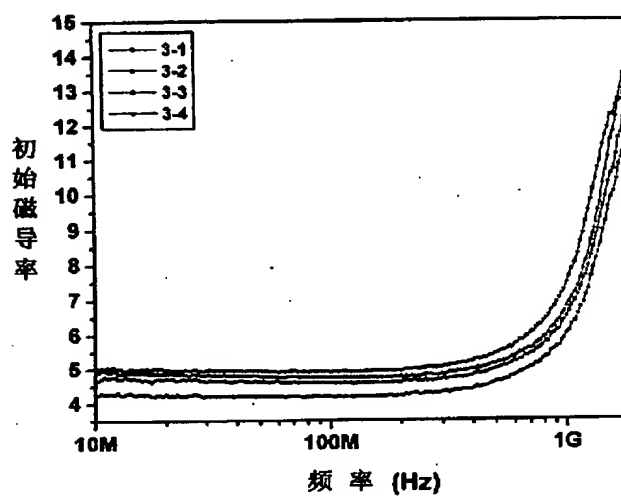


图 5

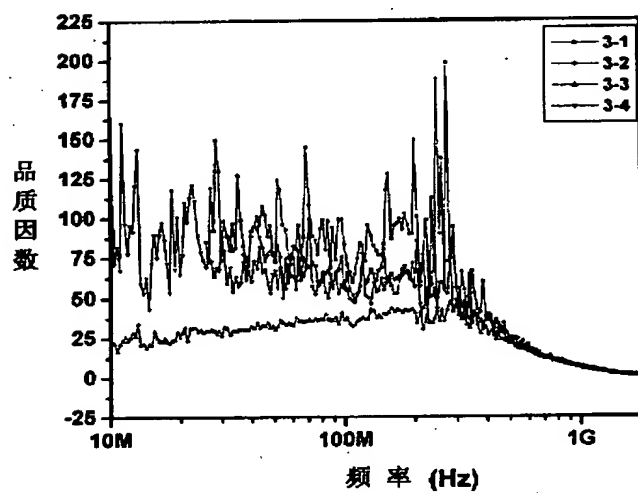


图 6

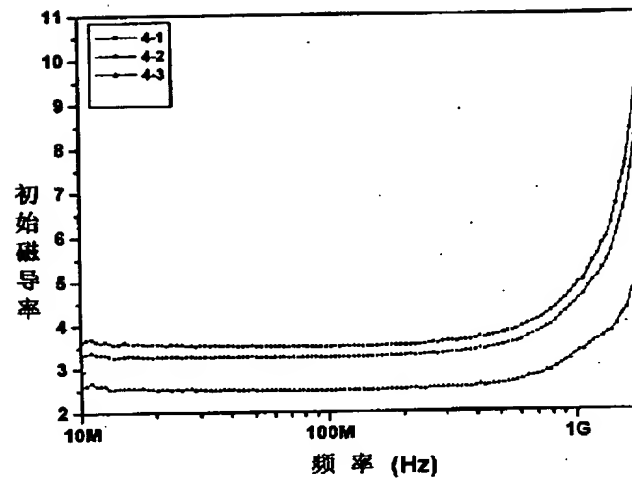


图 7

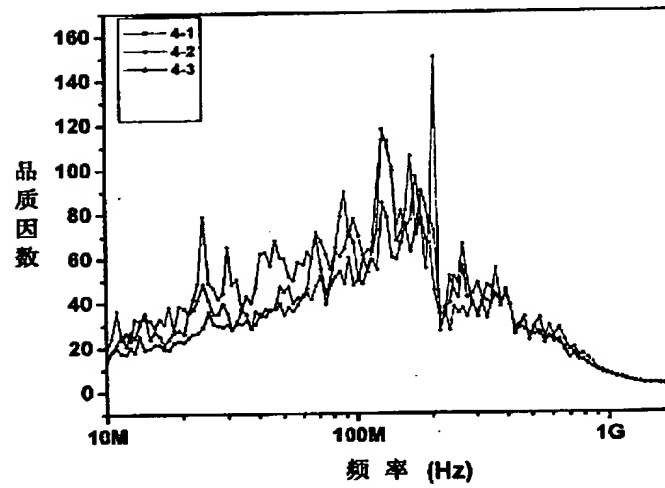


图 8

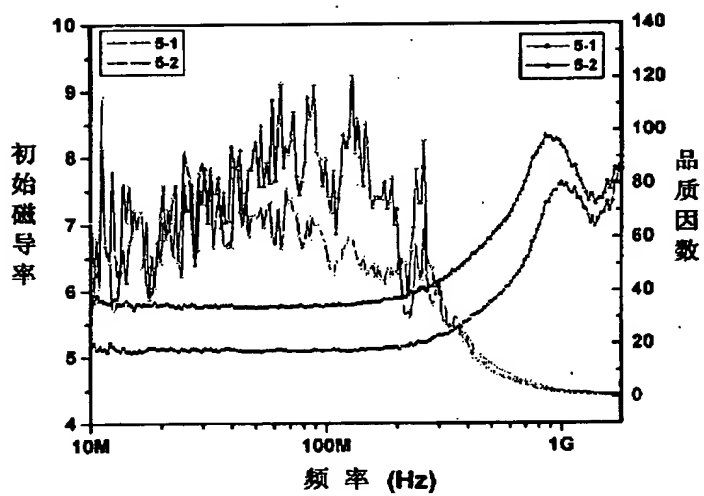


图 9

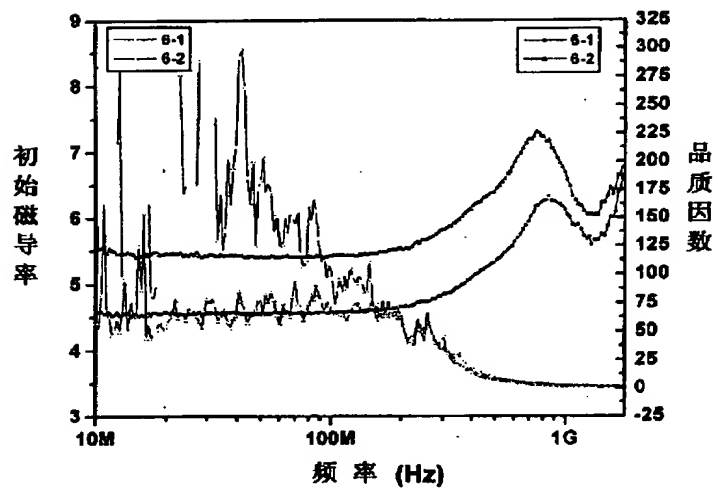


图 10

0000-25

20

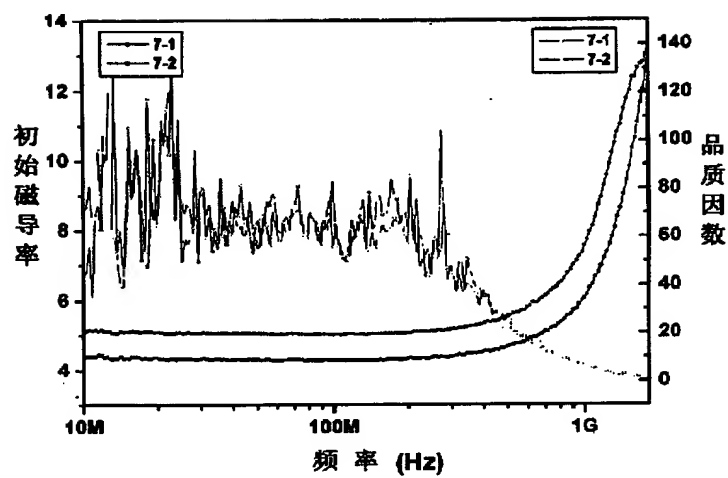


图 11

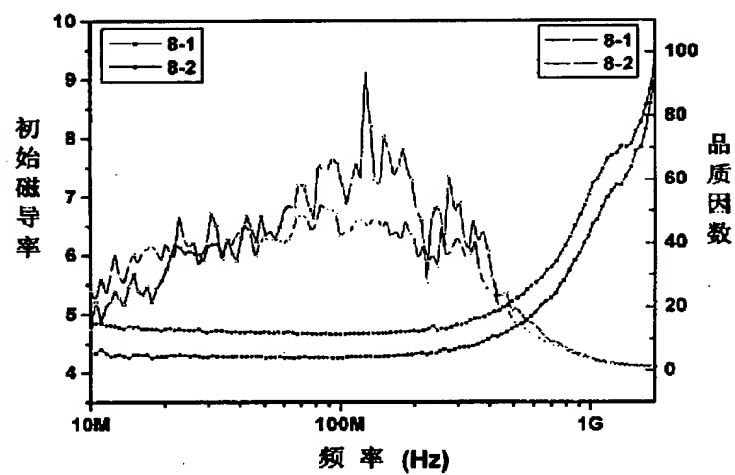


图 12

00-1127

外观设计图或照片

A)

